

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international

19 JAN 2005

(43) Date de la publication internationale
22 janvier 2004 (22.01.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/007395 A2

- (51) Classification internationale des brevets⁷ : C04B 30/02 (81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/002139
- (22) Date de dépôt international : 9 juillet 2003 (09.07.2003)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
02/08873 12 juillet 2002 (12.07.2002) FR
- (71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) :
SAINT-GOBAIN ISOVER [FR/FR]; 18, avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : ESPIARD, Philippe [FR/FR]; 2, rue des Primevères, F-60270 Gouvieux (FR). MAHIEUXE, Bruno [FR/FR]; 16, rue des Templiers, F-60290 Neuilly sous Clermont (FR).
- (74) Mandataire : SAINT-GOBAIN RECHERCHE; 39, quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: INSULATION PRODUCT, SUCH AS A THERMAL INSULATION PRODUCT, AND PRODUCTION METHOD THEREOF

(54) Titre : PRODUIT D'ISOLATION NOTAMMENT THERMIQUE ET SON PROCEDE DE FABRICATION

(57) Abstract: The invention relates to a thermal and/or sound insulation product which is made from mineral fibres and which is intended for use at temperatures above 150 °C, particularly between 200 and 500 °C, and up to 700 °C and higher in the case of rock fibres. The inventive product contains at least 1 wt. %, at least 2 wt. % or even more than 4 wt. % of a binder which is obtained from sizing, the resin or resin mixture of which essentially comprises at least one epoxy-type resin with an EEW of between 150 and 2000, preferably at least 160 and/or at most 700 or at least 170 and/or at most 300.

(57) Abrégé : L'invention concerne un produit d'isolation thermique et/ou phonique, à base de fibres minérales pour utilisation à plus de 150°C, notamment entre 200 et 500°C, voire même jusqu'à 700°C et plus dans le cas des fibres de roche, qui comprend au moins 1%, voire au moins 2% et même plus de 4% en poids de liant obtenu à partir d'un encollage dont la résine ou le mélange de résines est continué(e) substantiellement par au moins une résine de type EPOXY de valeur de EEW comprise entre 150 et 2000, de préférence au moins 160 et/ou au plus 700, voire même au moins 170 et/ou au plus 300.

WO 2004/007395 A2

PRODUIT D'ISOLATION NOTAMMENT THERMIQUE ET SON PROCEDE DE FABRICATION

L'invention a trait à l'utilisation d'un nouveau type de résine synthétique pour la production de produits à base de fibres minérales susceptibles d'être utilisés à haute température (à plus de 150°C, notamment de 200 à 500°C, voire jusqu'à 700°C et plus pour certaines fibres minérales), notamment à base de fibres de verre ou de fibres de roche, tels par exemple les mats de fibres minérales destinés à l'isolation thermique et/ou phonique de bâtiments ou d'appareils.

La plupart des matériaux isolants à base de fibres minérales comportent un liant qui assure la tenue mécanique du matériau c'est-à-dire un lien entre les fibres. Ce liant doit être dispersé de façon homogène sur les fibres pour éviter que ne se forment des îlots de fibres entourées d'une gangue de liant dans un ensemble de fibres non liées, plus cassantes et donc plus poussiéreuses.

Il est connu d'utiliser des résines thermodurcissables phénoplastes (phénol-formol) ou aminoplastes (mélamine formol ou urée-formol). Les résines les plus usitées sont des résols, produits de la condensation - en présence de catalyseurs alcalins ou alcalino-terreux - de phénols, possédant des emplacements ortho et para vacants, et d'aldéhydes (principalement de formaldéhyde). Ces résines entrent dans une composition d'encollage qui contient de plus de l'eau, agent de dilution, de l'urée qui sert à diminuer le taux de formol libre et agit également comme liant, et divers additifs tels que de l'huile, de l'ammoniaque, des colorants et éventuellement des charges.

Pour des applications où le produit à base de fibres minérales peut être soumis à des températures élevées, notamment plus de 150°C, en particulier plus de 200°C, voire même plus de 300°C et parfois même plus de 400°C, les liants classiques de type phénoplastes ne donnent pas satisfaction car ceux ci se décomposent et génèrent des émissions gazeuses susceptibles d'être indésirables, notamment du formaldéhyde, du méthylisocyanate (noté par la suite MIC) et/ou de l'acide isocyanique (noté par la suite ICA) et/ou d'autres composés volatils organiques (noté par la suite COV). En effet des émissions de MIC et/ou d'ICA commencent à être décelées à partir de 150°C, et deviennent significatives au delà de 200°C quand on chauffe des produits fabriqués avec des liants classiques de type phénoplastes.

Afin de réduire les émissions de MIC avec des résines de type phénoplaste, il a été proposé d'utiliser des encollages à base de résine formophénolique et sensiblement

exempts d'urée ou de dérivés d'urée, ainsi que la demanderesse l'a décrit dans la demande de brevet Européen EP 1 022 263. Cette solution permet de réduire très sensiblement les émissions de MIC susceptibles d'avoir lieu quand le produit est chauffé, mais ne donne pas complètement satisfaction car il en résulte un moins bon piégeage du formaldéhyde émis 5 au cours de la fabrication du produit qu'avec un encollage classique (par exemple du type de ceux décrits dans le brevet de la demanderesse EP 0 480 778).

Un autre moyen permettant de résoudre le problème des émissions est connu et consiste à utiliser des liants minéraux à la place de liants à base de résines organiques. Ces liants minéraux résolvent avantageusement le problème de l'émission de gaz indésirables 10 jusqu'à 500°C, voire jusqu'à 700°C mais présentent des inconvénients importants qui limitent leur utilisation. Des liants à base de phosphate d'aluminium conviennent pour cette utilisation, notamment ceux commercialisés par la société italienne POLETTO sous 15 l'appellation commerciale Legareff.

D'une part la fabrication de tels produits est parfois rendue difficile car on note une 15 tendance importante au collage sur la ligne, notamment sur les tapis convoyeurs.

D'autre part la qualité mécanique du produit isolant obtenu avec de tels liants est très inférieure à celle de produits obtenus avec des liants phénoplastes. On note en effet que le liant minéral est sensible à l'humidité et on observe fréquemment un gonflement du produit au cours de son stockage . En outre on observe un délaminate important dans le produit et 20 des risques d'arrachement de partie du produit en cours de manipulation

Notons que les applications d'isolant fibreux susceptibles de résister aux températures élevées mentionnées se trouvent par exemple dans les domaines des fours (notamment électroménager), du calorifugeage (notamment de tuyaux où l'on utilise l'isolant sous forme de coquilles), de la protection au feu (portes coupe feu par exemple), 25 du transport, du nucléaire.

Il apparaît que de telles applications nécessitent pour la production de produits finis, des étapes de manipulation, façonnage, ajustement des produits isolants utilisés.

L'utilisation de produits isolant comprenant un liant minéral conduit à des mises en œuvre beaucoup plus difficiles qu'avec des produits isolants comprenant un liant à base de 30 résine organique, et souvent à des taux de rebuts élevés.

C'est un objet de l'invention que de sélectionner un type de résine organique synthétique pour la production de produits à base de fibre minérales, ledit produit étant susceptible d'être utilisé à plus de 150°C, notamment entre 200 et 500°C, voire même

jusqu'à 700°C et plus dans le cas des fibres de roche, en diminuant considérablement l'émission de gaz indésirable par rapport aux solutions connues de l'art antérieur.

Notons que l'utilisation de produits isolants à base de fibres de verre, notamment de composition boro-silico-sodo-calcique, est limitée à des températures d'environ 500°C, 5 alors qu'on peut utiliser des produits à base de fibre de roche, comprenant en général un faible taux d'alcalins, jusqu'à 750°C, voire à des températures encore plus élevées.

Les critères de sélection d'un liant sont extrêmement nombreux et relèvent de différents ordres, sans perdre de vue toutefois qu'un liant doit avant tout adhérer correctement au verre.

10 Tout d'abord, il est indispensable que le liant soit compatible rhéologiquement avec le procédé de fabrication des fibres. Sans entrer dans des détails ici hors de propos, indiquons que les fibres de verre sont usuellement produites au moyen d'un centrifugeur dont l'axe est orienté verticalement et dans lequel on introduit un jet continu de verre en fusion. Le verre est projeté vers la paroi périphérique du centrifugeur dont il s'échappe sous 15 forme de filaments par une multiplicité de petits orifices ; lesdits filaments étant étirés et entraînés vers le bas au moyen d'un courant gazeux à haute température et haute pression. Les fibres obtenues sont recueillies sur un convoyeur perméable aux gaz et forment ainsi un matelas plus ou moins épais, en fonction de la vitesse du convoyeur. Dans le cas de fibres de roche, on produit usuellement les fibres avec un centrifugeur à axe horizontal.

20 L'encollage doit se répartir sur la fibre ainsi produite, pour ensuite se retrouver de préférence aux points de jonction entre fibres et permettre d'obtenir un matelas fibreux élastique ; il est donc préférable de pulvériser la composition d'encollage lorsque les fibres sont encore unitaires, c'est-à-dire avant que ne se constitue le matelas. En conséquence, l'encollage est pulvérisé dans la hotte de réception des fibres, en dessous des brûleurs 25 générant le courant gazeux d'étirage. Le corollaire à cette option est l'interdiction d'utiliser des solvants organiques inflammables et/ou polluants, pour la formulation de l'encollage, le risque d'incendie et/ou de pollution dans la hotte de réception étant trop important. De plus, la résine servant de liant ne doit pas polymériser trop rapidement avant la mise en forme désirée.

30 D'autre part, si cette polymérisation ne doit pas être trop rapide, elle doit pouvoir toutefois ne pas être trop longue (risques de prégélification), car la polymérisation complète doit être achevée en un temps compatible avec des vitesses de production élevées après un séjour dans une étuve à haute température (de l'ordre de 250°C) .

Enfin, la résine et son procédé de mise en oeuvre doivent être d'un coût relativement modéré, compatible avec celui du fibrage du verre et ne pas conduire directement ou indirectement à la formation d'effluents indésirables ou polluants.

Ces buts sont atteints grâce à l'utilisation d'un encollage dont la résine est constituée 5实质iellement par au moins une résine de type EPOXY. Les résines EPOXY sélectionnées par l'invention sont des résines dont la valeur de EEW (Epoxy Equivalent Weight, paramètre connu de l'homme du métier qui correspond au poids de résine, en gramme par mole de fonction époxy), est comprise entre 150 et 2000, de préférence au moins 160 et/ou au plus 700, voire même au moins 170 et/ou au plus 300. En effet, les 10 inventeurs ont su montrer que ces résines permettent avantageusement d'obtenir de très faibles taux de gaz indésirables émis et sont compatibles avec les procédés connus de pulvérisation d'encollage utilisés dans l'industrie des fibres minérales destinées à l'isolation. Les produits d'isolation thermique et/ou phonique selon l'invention comprennent au moins 1%, voire au moins 2% et même plus de 4% en masse de liant 15 polymérisé à partir de l'encollage.

On obtient ainsi avantageusement la facilité d'emploi d'une résine organique (soluble ou émulsifiable ou dispersable dans l'eau et donc facile à pulvériser). Les produits isolants fabriqués avec de telles résines sont facilement manipulables et façonnables. De manière surprenante, ces produits ne génèrent pas, ou très peu, de gaz indésirables lors d'utilisation 20 à plus de 150°C, notamment entre 200 et 500°C, voire même jusqu'à 700°C et plus dans le cas des fibres de roche.

On entend par gaz indésirables notamment le formaldehyde, le MIC, l'ICA, les autres composés volatils organiques (COV).

On caractérise pour les besoins de l'invention la quantité de gaz émis par un 25 échantillon de produit d'isolation à base de fibres minérales comprenant un liant et porté à 350°C, notamment pendant au moins 15 minutes, de préférence 20 minutes, notamment une heure, voire davantage, ce qui est représentatif du fonctionnement de l'isolant pour les applications visées. En effet on peut considérer qu'après un séjour d'une heure à 350°C, la quasi totalité des gaz indésirables ont été émis. On mesure la quantité de gaz émis 30 rapportée au poids de produit testé. On considère qu'il y a peu de gaz indésirable émis si leur quantité mesurée avec le test ci-dessus est inférieure à 50mg/kg, de préférence inférieure à 20mg/kg et même à 10mg/kg.

Avec les résines selon l'invention, on obtient des produits d'isolation thermique et/ou phoniques à base de fibres minérales, susceptibles d'être utilisés à plus de 150°C, notamment entre 200 et 500°C, voire même jusqu'à 700°C et plus dans le cas des fibres de roche et qui comprennent au moins 1%, voire au moins 2% et même plus de 4% en poids 5 d'une résine organique polymérisée tout en libérant moins de 50 mg/kg (de produit), notamment moins de 20 mg/kg et même moins de 15 mg/kg de formaldéhyde et moins de 50 mg/kg (de produit), notamment moins de 20 mg/kg et même moins de 10 mg/kg de methylisocyanate (MIC) lorsqu'ils sont portés à 350°C pendant au moins 15 minutes.

Un encollage selon l'invention est obtenu en diluant ou en émulsifiant dans l'eau une 10 résine ou un mélange de résines constitué(e) substantiellement par au moins une résine époxy dont la valeur de EEW est comprise entre 150 et 2000, de préférence au moins 160 et/ou au plus 700, voire même au moins 170 et/ou au plus 300, avec un durcisseur aminé non volatil, et comportant des additifs calculés en parts pondérales pour 100 parts de résine sèche. On ajoute de préférence 0,1 à 2 parts de silane et/ou 0 à 15 parts d'une huile 15 minérale, en parts calculées pour 100 parts de résine sèche.

Le durcisseur aminé est notamment caractérisé par le poids équivalent amine/H défini par le rapport MW (molecular weight = poids moléculaire de l'amine sur nombre d'hydrogène actif). Les amines préférées ont un poids équivalent amine/H , noté « taux NH », compris entre 20 et 300.

20 Parmi les résines EPOXY de l'invention on cite les résines de type éther glycidyle, décrites dans le brevet européen de la demanderesse EP 0 369 848.

Les résines EPOXY décrites dans la demande EP 0 369 848 sont particulièrement avantageuses. Dans cette demande ces résines sont décrites comme intéressantes car notamment elles ne conduisent pas directement ou indirectement à la formation d'effluents 25 indésirables ou polluants au cours du fibrage et du traitements ultérieur dans l'étuve (environ 250°C). Cependant, rien ne laissait présager que de telles résines pouvaient permettre de fabriquer des produits susceptibles d'être utilisés à plus de 150°C, notamment entre 200 et 500°C, voire même jusqu'à 700°C et plus dans le cas des fibres de roche, avec notamment de très faibles émissions de MCI et de ICA.

30 Parmis les résines époxy de type éther glycidyle, se sont révélées particulièrement appropriées les résines suivantes, citées selon leurs appellations commerciales :

- résine en émulsion de la société RESOLUTION : epirez 3510w60 (EEW = 185 à 215), epirez 3515w60 (EEW = 225-275), epirez 3522w60 (EEW = 615-715)
 - résine à émulsionner de la société RESOLUTION : epicote 828 (EEW = 184 à 190), epicote 255 (EEW = 193 à 205)
- 5 — résine à émulsionner de DOW CHEMICAL : DER330 (EEW = 176-185), DER331 (EEW= 182-192),

D'autres résines époxy de type éther glycidyle sont particulièrement avantageuses car elles permettent de conférer au produit une résistance en température et au feu améliorée. Il s'agit des résines époxy de type éther glycidyle halogénées, notamment des 10 dérivés d'éther glycidyl dibronophénol, comme par exemple les composés suivant :

Dibromophénol glycidyl éther, 2-méthyl-4,6-dibromophénol glycidyl ether, 4-méthyl-2,6-dibromophénol glycidyl éther, 2-butyl-4,6-dibromophénol glycidyl ether, 4-isooctyl-2,6-dibromophénol glycidyl éther, 2-phenyl-4,6dibromophénol glycidyl ether, 4-cumyl-2,6-dibromophénol glycidyl éther.

15 Une autre famille de résines époxy donne également de bons résultats : il s'agit des résines époxy novoliques, comme par exemple les résines Epirez 5003-w55 (EEW = 195 à 215)

Il est également possible et avantageux d'utiliser un mélange de résines époxy décrites ci-dessus.

20 Pour ce qui est de l'amine utilisée comme durcisseur, on peut utiliser des amines aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques, des imidazoles, des hydrazides polyfonctionnels ou du dyciandiamide.

A titre d'exemples selon l'invention, on cite :

- amines aliphatiques : diéthylène triamine, triéthylène tétramine, tétra éthylène pentamine (TEPA) -telle que l'épicure 3295 de RESOLUTION-, polyglycoldiamine, m-xylylenediamine
- amines cycloaliphatiques : 1,3-bis (aminométhyl)cyclohexane, 4,4 diamino-cyclohexyl-méthane, méthanediamine, 2,6 diamino-cyclohexanols
- amines aromatiques : métaphénylene diamine, diamino diphenyle sulfone, 30 diéthyltoluene diamine
- imidazoles telles que l'imidazole, 1-methylimidazole, 2-methylimidazole, 2 undecylimidazole, 2-ethyl-4-methylimidazole, 2-phenylimidazole.

L'invention porte également sur un produit d'isolation thermique et/ou phonique, à base de fibres minérales, susceptible d'être utilisé à plus de 150°C, notamment entre 200 et 500°C, voire même jusqu'à 700°C et plus dans le cas des fibres de roche, comprenant au moins 1 %, voire au moins 2 % et même plus de 4 % en poids d'un liant obtenu à partir 5 d'un encollage dont la résine ou le mélange de résines est constitué(e) substantiellement par au moins une résine de type époxy dont la valeur de EEW est comprise entre 150 et 2000, de préférence au moins 160 et/ou au plus 700, voire même au moins 170 et/ou au plus 300.

On note qu'après polymérisation du liant les fonctions époxy ont réagi au cours de la polymérisation et qu'on observe des ponts amines et des fonctions alcools dans le liant qui 10 enrobe les fibres.

En outre le produit est blanc, si aucun colorant n'a été ajouté.

De manière avantageuse, le produit d'isolation thermique et/ou phonique selon l'invention comprend en outre un voile de fibres minérales, notamment de fibres de verre, dont le grammage est par exemple compris entre 10 et 300 g/m², disposé sur au moins une 15 des surfaces extérieures dudit produit isolant. De manière préférée, ledit voile comprend au moins 1 %, voire au moins 2 % et même plus de 4 % en poids d'un liant obtenu à partir d'un encollage dont la résine ou le mélange de résines est constitué(e) substantiellement par au moins une résine de type EPOXY dont la valeur de EEW est comprise entre 150 et 2000, de préférence au moins 160 et/ou au plus 700, voire même au moins 170 et/ou au 20 plus 300.

En outre l'invention porte également sur un procédé de fabrication d'un produit d'isolation thermique et/ou acoustique à base de fibres minérales, notamment de fibres de verre susceptible d'être utilisé à plus de 150°C, notamment entre 200 et 500°C, voire même jusqu'à 700°C et plus dans le cas des fibres de roche, qui comprend les étapes 25 suivantes :

- a) préparation d'un encollage constitué substantiellement d'eau, d'une résine ou d'un mélange de résines constitué(e) substantiellement d'au moins une résine époxy dont la valeur de EEW est comprise entre 150 et 2000, de préférence au moins 160 et/ou au plus 700, voire même au moins 170 et/ou au plus 300, dispersable dans l'eau, d'au moins un durcisseur aminé et d'additifs (en part calculées pour 100 parts de résine sèche) notamment entre 0,1 et 2 % de silane et notamment entre 0 et 15 % d'une huile minérale,

- b) fibrage, notamment par centrifugation interne (axe vertical du centrifugeur, notamment pour les fibres de verre) ou externe (axe horizontal du centrifugeur, notamment pour les fibres de roche), d'une composition de matière minérale fondu et pulvérisation de l'encollage préparé à l'étape a) sur les fibres,
- 5 c) polymérisation de l'encollage dans une étuve, notamment autour de 250°C pour former un matelas fibreux compressible.

Dans un mode de réalisation préféré du procédé selon l'invention, l'encollage de l'étape a) comprend une résine époxy du type éther glycidyle dispersable dans l'eau et un durcisseur aminé dont le point éclair est supérieur à 150°C.

10 Avantageusement dans le procédé selon l'invention, au moins une résine époxy précitée est un éther glycidyle d'indice de polymérisation n inférieur à 1 et de préférence inférieur à 0,2.

Selon un autre mode de réalisation préféré, l'encollage de l'étape a) comprend une résine époxy de type novolac dispersable dans l'eau.

15 Il va sans dire qu'un mélange des résines précitées est compris dans l'invention.

De manière préférée la masse molaire équivalente NH d'au moins un durcisseur est inférieure à 100g.

Suivant un mode de réalisation préféré, au moins un durcisseur est à base de dicyane diamide (DCN).

20 L'invention concerne également l'application du procédé ci dessus à l'obtention de produits isolants dont la masse volumique est comprise entre 4 et 200 kg/m³.

L'invention concerne également l'utilisation du produit décrit ci dessus et/ou fabriqué avec le procédé ci dessus pour isoler des parois d'objets susceptibles d'être portées à des températures de plus de 150°C, notamment entre 200 et 500°C, voire même jusqu'à 700°C et plus dans le cas des fibres de roche, comme notamment des parois de four, de tuyaux, d'éléments coupe-feu, de matériel de transport, de matériel destiné à des applications dans le nucléaire.

30 D'autres caractéristiques de l'invention sont exposées en détail ci-après, en référence aux tests comparatifs effectués avec les encollages A, B, C, D, E, répondant aux formulations suivantes (de manière usuelle on formule sur 100 parts la résine et le catalyseur ou durcisseur, et on indique les additifs en parts supplémentaires).

Exemples comparatifs A, B, C :

Encollage A : . résine phénolique

80 parts

| | | | |
|---|-------------------------------|-----|-------|
| | . Urée | 20 | parts |
| | . Amino silane | 0.5 | part |
| | . Huile minérale | 9 | parts |
| | . Sulfate d'ammonium | 3 | parts |
| 5 | . Ammoniaque (solution à 20%) | 6 | parts |

La résine phénolique utilisée pour l'encollage A est du type de celles décrites dans la demande de brevet EP 0 148 050 et correspond à celle utilisée pour la fabrication de produits isolation standards.

| | | | |
|----|-----------------------------------|-----|-------|
| | Encollage B : . résine phénolique | 100 | parts |
| 10 | . Urée | 0 | parts |
| | . Amino silane | 0.5 | part |
| | . Huile minérale | 9 | parts |
| | . Sulfate d'ammonium | 3 | parts |
| | . Ammoniaque (solution à 20%) | 6 | parts |

15 Cet encollage est du type de ceux décrits dans EP 1 022 263 (exemple numéro 1)

| | | | |
|--|---|-----|-------|
| | Encollage C : . liant minéral à base de phosphate d'aluminium | 100 | parts |
| | . Amino silane | 0.5 | part |
| | . Huile | 9 | parts |

Exemples selon l'invention D, E :

| | | | |
|----|---|-----|-------|
| | 20 Encollage D : . résine epoxy : epirez 3510w60 de Résolution, | 88 | parts |
| | . Durcisseur DCN (dicyandiamide) | 12 | parts |
| | . Accélérateur 2,4,6,-tris (dimethylaminomethyl)phenol | 1 | part |
| | . Amino silane | 0.5 | part |
| | . Huile | 9 | parts |
| 25 | Encollage E : . résine epoxy : epirez 3510w60 de Résolution, | 80 | parts |
| | . Durcisseur : TEPA | 20 | parts |
| | . Amino silane | 0.5 | part |
| | . Huile | 9 | parts |

Des produits isolants ont été fabriqués dans des conditions de fibrages identiques,
30 avec la pulvérisation des encollages ci-dessus, de manière à ce que les produits comprennent 4,5% de liant en masse.

Ces produits ont fait l'objet de mesure d'émission de gaz.

Le protocole de mesure est le suivant : ces compositions d'encollage ont été pulvérisées sur des fibres de laine minérale, la quantité pulvérisée étant la même pour tous les échantillons. Un prélèvement de 1 gramme de chaque échantillon (après polymérisation du liant) a été chauffé durant une heure dans un four tubulaire à 350°C avec un débit d'air de 2 l/min. On mesure la quantité d'isocyanate de méthyle (MIC) et d'ICA véhiculées par l'air en sortie du four conformément à la norme OSHA n°54 (piégeage du MIC sur un piège solide imprégné d'un réactif captant le MIC et l'ICA puis dans une barboteur de garde contenant le même réactif, et enfin dosage par HPLC à détection à fluorescence UV du MIC et de l'ICA). On mesure les émissions de formaldehyde par la quantité de formaldehyde qui se dégage d'un produit fini chauffé à 350°C dans un four tubulaire : 10 g d'échantillon sont placés dans le four tubulaire à 350°C et un courant gazeux d'air reconstitué traverse l'échantillon pendant 1 heure ; le formol dégagé est piégé dans 2 barbotteurs en série remplis de 50 ml d'eau qualité HPLC ; on mesure le formol dans chaque barbotteur par la méthode de Lange et on exprime le résultat en formaldehyde (mg) par kg de produit. Les résultats des essais sont portés dans le tableau 1.

| Encollage | Formaldehyde mg /kg de produit | MIC (methy isocyanate mg/kg de produit | ICA (isocyanic acid mg/kg de produit |
|-----------|--------------------------------|--|--------------------------------------|
| A | 60 | 90 | 140 |
| B | 110 | 18 | 20 |
| C | 8 | 2 | 2 |
| D | 8 | 1,5 | 10- |
| E | 11 | 2 | 8 |

Tableau 1

Il apparaît clairement que les résultats obtenus avec les produits selon l'invention sont remarquables et se distinguent très nettement de l'art antérieur connu avec des liants organiques.

En effet les produits obtenus avec l'encollage D ou E émettent moins de 20 mg/kg de formaldehyde, moins de 10 mg/kg de MIC et moins de 20 mg/kg d'ICA, alors qu'aucune solution connue à base de phénoplaste ne permet de réduire à moins de 50 mg/kg les émissions de formaldehyde, et à moins de 10 mg/kg de MIC.

On obtient avec la solution de l'invention des résultats tous à fait équivalents à ceux obtenus avec des liants minéraux (exemple C) en ce qui concerne les émissions gazeuses.

Comme mentionné plus haut l'inconvénient des liants minéraux porte sur les propriétés mécaniques des produits obtenus avec de tels liants, qui sont très inférieures à celles obtenues avec des liants organiques et qui également se dégradent lors de vieillissement humide.

Pour illustrer ce point des essais comparatifs sont reportés dans le tableau 2 où figurent pour différentes masses volumique de produit (autour de 10 kg/m³ et 35 kg/m³) les résistances traction mesurées après fabrication (RT fab) et les résistances traction mesurées après un test de vieillissement accéléré, qui consiste à faire vieillir le produit 15 minutes dans un autoclave où la température est de 107°C sous 100 % d'humidité relative (RT15' autoclave).

Les résistances tractions (RT, en anglais parting strength), sont mesurées conformément à la norme ASTM C686-71T sur des échantillons annulaires découpés par estampage dans un produit prélevé après étape de polymérisation.

Un échantillon annulaire est disposé entre deux mandrins cylindriques d'une machine d'essais. Après déplacement à vitesse constante d'un des mandrins on mesure la force de rupture de l'anneau F (en gramme-force). On définit la résistance traction RT par le ratio F/M où M est la masse de l'échantillon (en grammes).

L'échantillon annulaire utilisé est un tore qui mesure 122 mm de longueur, 46 mm de largeur, dont le rayon de courbure de la découpe du bord extérieur est de 38 mm, et celui du bord interne de 12,5 mm.

| Encollage | Densité kg/m ³ | RT fab | RT 15' autoclave |
|-----------|---------------------------|--------|------------------|
| A | 11 | 230 | 114 |
| A | 35 | 350 | 175 |
| C | 32 | 160 | 40 |
| D | 12 | 220 | 80 |
| D | 35 | 370 | 140 |

Tableau 2

Les résultats d'essais mécaniques prouvent que l'on obtient avec les produits selon l'invention (exemple D) des résultats sensiblement équivalents (proches, et même parfois meilleurs) qu'avec les résines phénophates (exemple A) après fabrication et qui demeurent très satisfaisants après un test de vieillissement accéléré.

5 Ces résultats montrent que les propriétés mécaniques des produits selon l'invention sont très supérieures à celles de produits fabriqués avec un liant minéral (exemple C) après fabrication (facteur 2 dans les résultats) et après test de vieillissement accéléré (facteurs 3 à 4 dans les résultats).

REVENDICATIONS

1. Produit d'isolation thermique et/ou phonique à base de fibres minérales, pour utilisation à plus de 150°C, notamment entre 200 et 500°C, voire même jusqu'à 700°C et plus dans le cas des fibres de roche *caractérisé en ce qu'il comprend au moins 1%, voire 5% au moins 2% et même plus de 4% en poids d'une résine organique polymérisée et qu'il libère moins de 50 mg/kg (de produit), notamment moins de 20 mg/kg et même moins de 15 mg/kg de formaldéhyde et moins de 50 mg/kg (de produit), notamment moins de 20 mg/kg et même moins de 10 mg/kg de methylisocyanate (MIC) lorsqu'il est porté à 350°C pendant au moins 15 minutes.*
- 10 2. Produit d'isolation thermique et/ou phonique, à base de fibres minérales, pour utilisation à plus de 150°C, notamment entre 200 et 500°C, voire même jusqu'à 700°C et plus dans le cas des fibres de roche, par exemple selon la revendication précédente *caractérisé en ce qu'il comprend au moins 1%, voire au moins 2% et même plus de 4% en poids de liant obtenu à partir d'un encollage dont la résine ou les mélange de résines est constitué(e) substantiellement par au moins une résine de type EPOXY de valeur de EEW comprise entre 150 et 2000, de préférence au moins 160 et/ou au plus 700, voire même au moins 170 et/ou au plus 300.*
- 20 3. Produit d'isolation thermique et/ou phonique selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce qu'il comprend en outre un voile de fibres minérales, notamment de fibres de verre, dont le grammage est par exemple compris entre 10 et 300g/m², disposé sur au moins une des surfaces extérieures dudit produit isolant, et en ce que* le dit voile comprend au moins 1%, voire au moins 2% et même plus de 4% en poids de liant obtenu à partir d'un encollage dont la résine ou le mélange de résines est constitué(e) substantiellement par au moins une résine de type EPOXY dont la valeur de EEW est comprise entre 150 et 2000, de préférence au moins 160 et/ou au plus 700, voire même au moins 170 et/ou au plus 300.
- 25 4. Encollage pour la fabrication d'un produit d'isolation thermique et/ou acoustique à base de fibres minérales, pour utilisation à plus de 150°C, notamment entre 200 et 500°C, voire même jusqu'à 700°C et plus dans le cas des fibres de roche, dont la résine ou le mélange de résines est constitué(e) substantiellement par au moins une résine époxy dont la valeur de EEW est comprise entre 150 et 2000, de préférence au moins 160 et/ou au plus 700, voire même au moins 170 et/ou au plus 300, dispersable dans l'eau, et comprenant également un durcisseur aminé non volatil et des additifs notamment entre 0,1 et 2 % de

silane et notamment entre 0 et 15 % d'une huile minérale (en part calculées pour 100 parts de résine sèche)

5. Procédé de fabrication d'un produit d'isolation thermique et/ou acoustique à base de fibres minérales, pour utilisation à plus de 150°C; notamment entre 200 et 500°C, voire même jusqu'à 700°C et plus dans le cas des fibres de roche, qui comprend les étapes suivantes :

- a) préparation d'un encollage constitué substantiellement d'eau, d'une résine ou d'un mélange de résines constitué(e) substantiellement d'au moins une résine époxy dont la valeur de EEW est comprise entre 150 et 2000, de préférence au moins 160 et/ou au plus 700, voire même au moins 170 et/ou au plus 300, dispersable dans l'eau, d'au moins un durcisseur aminé et d'additifs (en part calculées pour 100 parts de résine sèche) notamment entre 0,1 et 2 % de silane et notamment entre 0 et 15 % d'une huile minérale,
- b) fibrage, notamment par centrifugation interne ou externe, d'une composition de matière minérale fondu et pulvérisation de l'encollage préparé à l'étape a) sur les fibres,
- c) polymérisation de l'encollage dans une étuve, notamment autour de 250°C, pour former un matelas fibreux compressible.

6. Procédé selon la revendication 5, *caractérisé en ce que* la résine de l'encollage de l'étape a) comprend une résine époxy du type éther glycidylque dispersable dans de l'eau, et un durcisseur aminé dont le point éclair est supérieur à 150°C.

7. Procédé selon la revendication 5 ou la revendication 6, *caractérisé en ce que* au moins une résine époxy est un éther glycidylque d'indice de polymérisation n inférieur à 1 et de préférence inférieur à 0,2.

25 8. Procédé selon l'une des revendications 5 à 7, *caractérisé en ce que* au moins une résine de l'encollage de l'étape a) est à base d'une résine époxy du type novolac dispersable dans de l'eau

9. Procédé selon l'une des revendications 5 à 8 *caractérisé en ce que* le taux NH d'au moins un durcisseur aminé est compris entre 20 et 300.

30 10. Procédé selon la revendication 9 *caractérisé en ce que* au moins un durcisseur aminé est choisi parmi les composants ou les mélanges de composants suivants : amine aliphatiques, amines cycloaliphatiques, amines aromatiques, imidazoles, hydrazides polyfonctionnelles, dicyane diamide (DCN).

11. Application du procédé selon l'une des revendications 5 à 10 à l'obtention de produits isolants dont la masse volumique est comprise entre 4 et 200 kg/m³.
12. Utilisation du produit selon l'une des revendications 1 à 4 et/ou fabriqué avec le procédé selon l'une des revendication 5 à 10 pour isoler des parois portées à des températures de plus de 150°C, notamment entre 200 et 500°C, voire même jusqu'à 700°C et plus dans le cas des fibres de roche, notamment des parois de four, de tuyaux, d'éléments coupe-feu, de matériel de transport, de matériel destiné à des applications dans le nucléaire.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



10 JAN 2005

(43) Date de la publication internationale
22 janvier 2004 (22.01.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/007395 A3

- (51) Classification internationale des brevets⁷ : **C04B 30/02, 26/14, C03C 25/34, C08L 63/02, C08G 59/50**
- (21) Numéro de la demande internationale : **PCT/FR2003/002139**
- (22) Date de dépôt international : 9 juillet 2003 (09.07.2003)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité : 02/08873 12 juillet 2002 (12.07.2002) FR
- (71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : SAINT-GOBAIN ISOVER [FR/FR]; 18, avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **ESPIARD, Philippe** [FR/FR]; 2, rue des Primevères, F-60270 Gouviens (FR). **MAHIEUXE, Bruno** [FR/FR]; 16, rue des Templiers, F-60290 Neuilly sous Clermont (FR).
- (74) Mandataire : SAINT-GOBAIN RECHERCHE; 39, quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).
- (81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (*regional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

(88) Date de publication du rapport de recherche internationale: 8 avril 2004

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: INSULATION PRODUCT, SUCH AS A THERMAL INSULATION PRODUCT, AND PRODUCTION METHOD THEREOF

(54) Titre : PRODUIT D'ISOLATION NOTAMMENT THERMIQUE ET SON PROCEDE DE FABRICATION

(57) Abstract: The invention relates to a thermal and/or sound insulation product which is made from mineral fibres and which is intended for use at temperatures above 150 °C, particularly between 200 and 500 °C, and up to 700 °C and higher in the case of rock fibres. The inventive product contains at least 1 wt.-%, at least 2 wt.-% or even more than 4 wt.-% of a binder which is obtained from sizing, the resin or resin mixture of which essentially comprises at least one epoxy-type resin with an EEW of between 150 and 2000, preferably at least 160 and/or at most 700 or at least 170 and/or at most 300.

(57) Abrégé : L'invention concerne un produit d'isolation thermique et/ou phonique, à base de fibres minérales pour utilisation à plus de 150°C, notamment entre 200 et 500°C, voire même jusqu'à 700°C et plus dans le cas des fibres de roche, qui comprend au moins 1%, voire au moins 2% et même plus de 4% en poids de liant obtenu à partir d'un encollage dont la résine ou le mélange de résines est constitué(e) substantiellement par au moins une résine de type EPOXY de valeur de EEW comprise entre 150 et 2000, de préférence au moins 160 et/ou au plus 700, voire même au moins 170 et/ou au plus 300.

WO 2004/007395 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 03/02139

| | | | | |
|---|---|--|--|-----------------------|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C04B30/02 C04B26/14 C03C25/34 C08L63/02 C08G59/50 | | | | |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | | | |
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C04B F16L E04B C03C C08L C08G G21F | | | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | | | |
| Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ | | | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | | | |
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | | | Relevant to claim No. |
| X | EP 0 369 848 A (SAINT GOBAIN ISOVER) 23 May 1990 (1990-05-23) cited in the application the whole document --- | | | 1-12 |
| X | NL 8 003 965 A (ROCKWOOL LAPINUS BV) 1 February 1982 (1982-02-01) example 4 claims --- | | | 1,2,12 |
| X | DE 43 25 267 A (SCHIWEK HELMUT) 28 July 1994 (1994-07-28) claims 1,3,6 --- | | | 1,2,12 -/- |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. | | <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. | | |
| <p>* Special categories of cited documents :</p> <ul style="list-style-type: none"> *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the International filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed <p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>*&* document member of the same patent family</p> | | | | |
| Date of the actual completion of the International search | | Date of mailing of the International search report | | |
| 5 January 2004 | | 22/01/2004 | | |
| Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | | Authorized officer Pollito, M | | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 03/02139

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|---|-----------------------|
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | <p>DATABASE WPI Section Ch, Week 197734 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A93, AN 1977-60711Y XP002232696 & SU 541 826 A (UKR PULP PAPER RES), 3 February 1977 (1977-02-03) abstract</p> <p>---</p> <p>EP 0 539 290 A (SAINT GOBAIN ISOVER) 28 April 1993 (1993-04-28) claims 1,5</p> <p>---</p> <p>EP 0 633 295 A (OTSUKA KAGAKU KK) 11 January 1995 (1995-01-11) claim 1</p> <p>---</p> <p>EP 0 148 050 A (SAINT GOBAIN ISOVER) 10 July 1985 (1985-07-10) cited in the application the whole document</p> <p>-----</p> | 1,2,12 |
| X | | 1,2 |
| X | | 1,2 |
| A | | 1-12 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 03/02139

| Patent document cited in search report | Publication date | | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|---|--|---|
| EP 0369848 | A 23-05-1990 | FR AT AU AU BR CA DE DE DK EP ES FI JP JP KR NO NZ PT TR US US ZA | 2638448 A1 84289 T 626594 B2 4382689 A 8905484 A 2001599 A1 68904294 D1 68904294 T2 529689 A 0369848 A1 2037984 T3 95155 B 2167844 A 2925597 B2 139636 B1 894221 A 231159 A 92104 A ,B 25257 A 5047452 A 5178657 A 8907960 A | 04-05-1990 15-01-1993 06-08-1992 03-05-1990 29-05-1990 27-04-1990 18-02-1993 09-06-1993 28-04-1990 23-05-1990 01-07-1993 15-09-1995 28-06-1990 28-07-1999 01-06-1998 30-04-1990 26-04-1991 30-04-1990 02-12-1992 10-09-1991 12-01-1993 25-07-1990 |
| NL 8003965 | A 01-02-1982 | | NONE | |
| DE 4325267 | A 28-07-1994 | DE DE AU AU BR CA WO EP JP KR NO PL US | 4222444 A1 4325267 A1 686128 B2 5831194 A 9406219 A 2154562 A1 9417004 A1 0680459 A1 8505664 T 218544 B1 952751 A 309942 A1 5690715 A | 13-01-1994 28-07-1994 05-02-1998 15-08-1994 09-01-1996 04-08-1994 04-08-1994 08-11-1995 18-06-1996 01-09-1999 11-07-1995 13-11-1995 25-11-1997 |
| SU 541826 | A 05-01-1977 | SU | 541826 A1 | 05-01-1977 |
| EP 0539290 | A 28-04-1993 | FR EP | 2682973 A1 0539290 A1 | 30-04-1993 28-04-1993 |
| EP 0633295 | A 11-01-1995 | JP DE DE EP WO JP | 6220249 A 69429557 D1 69429557 T2 0633295 A1 9417140 A1 7082415 A | 09-08-1994 07-02-2002 19-09-2002 11-01-1995 04-08-1994 28-03-1995 |
| EP 0148050 | A 10-07-1985 | FR AT AU AU BR CA DE | 2555591 A1 66944 T 573643 B2 3539984 A 8406025 A 1239726 A1 3485020 D1 | 31-05-1985 15-09-1991 16-06-1988 06-06-1985 27-08-1985 26-07-1988 10-10-1991 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 03/02139

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|--------------|------------------|
| EP 0148050 | A | DK | 548684 A | 30-05-1985 |
| | | EG | 16693 A | 30-12-1991 |
| | | EP | 0148050 A2 | 10-07-1985 |
| | | ES | 8606889 A1 | 16-10-1986 |
| | | FI | 844649 A ,B, | 30-05-1985 |
| | | GR | 81065 A1 | 26-03-1985 |
| | | IN | 164738 A1 | 20-05-1989 |
| | | JP | 60139715 A | 24-07-1985 |
| | | MX | 169514 B | 08-07-1993 |
| | | NO | 844742 A ,B, | 30-05-1985 |
| | | NZ | 210221 A | 30-03-1988 |
| | | PT | 79558 A ,B | 01-12-1984 |
| | | TR | 22662 A | 10-02-1988 |
| | | US | 4710406 A | 01-12-1987 |
| | | US | 4663419 A | 05-05-1987 |
| | | ZA | 8408951 A | 31-07-1985 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 03/02139

| | | | | |
|--|--|-------------------------------------|--|--|
| A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE | | | | |
| CIB 7 C04B30/02 C04B26/14 C03C25/34 C08L63/02 C08G59/50 | | | | |
| Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB | | | | |
| B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE | | | | |
| Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 C04B F16L E04B C03C C08L C08G G21F | | | | |
| Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche | | | | |
| Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, PAJ | | | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERÉS COMME PERTINENTS | | | | |
| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées | | |
| X | EP 0 369 848 A (SAINT GOBAIN ISOVER) 23 mai 1990 (1990-05-23) cité dans la demande le document en entier --- | 1-12 | | |
| X | NL 8 003 965 A (ROCKWOOL LAPINUS BV) 1 février 1982 (1982-02-01) exemple 4 revendications --- | 1,2,12 | | |
| X | DE 43 25 267 A (SCHIWEK HELMUT) 28 juillet 1994 (1994-07-28) revendications 1,3,6 --- | 1,2,12 | | |
| | | -/- | | |
| <input checked="" type="checkbox"/> | Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents | <input checked="" type="checkbox"/> | Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe | |
| * Catégories spéciales de documents cités: | | | | |
| 'A' document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent | | | | |
| 'E' document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date | | | | |
| 'L' document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) | | | | |
| 'O' document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens | | | | |
| 'P' document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée | | | | |
| 'T' document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention | | | | |
| 'X' document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément | | | | |
| 'Y' document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier | | | | |
| '&' document qui fait partie de la même famille de brevets | | | | |
| Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée | Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale | | | |
| 5 janvier 2004 | 22/01/2004 | | | |
| Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale | Fonctionnaire autorisé | | | |
| Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016 | Pollio, M | | | |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 03/02139

| C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | |
|---|---|-------------------------------|
| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
| X | DATABASE WPI Section Ch, Week 197734 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A93, AN 1977-60711Y XP002232696 & SU 541 826 A (UKR PULP PAPER RES), 3 février 1977 (1977-02-03) abrégé --- | 1,2,12 |
| X | EP 0 539 290 A (SAINT GOBAIN ISOVER) 28 avril 1993 (1993-04-28) revendications 1,5 --- | 1,2 |
| X | EP 0 633 295 A (OTSUKA KAGAKU KK) 11 janvier 1995 (1995-01-11) revendication 1 --- | 1,2 |
| A | EP 0 148 050 A (SAINT GOBAIN ISOVER) 10 juillet 1985 (1985-07-10) cité dans la demande le document en entier --- | 1-12 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale N°
PCT/FR 03/02139

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|---|------------------------|-------|---|------------------------|
| EP 0369848 | A | 23-05-1990 | FR | 2638448 A1 | 04-05-1990 |
| | | | AT | 84289 T | 15-01-1993 |
| | | | AU | 626594 B2 | 06-08-1992 |
| | | | AU | 4382689 A | 03-05-1990 |
| | | | BR | 8905484 A | 29-05-1990 |
| | | | CA | 2001599 A1 | 27-04-1990 |
| | | | DE | 68904294 D1 | 18-02-1993 |
| | | | DE | 68904294 T2 | 09-06-1993 |
| | | | DK | 529689 A | 28-04-1990 |
| | | | EP | 0369848 A1 | 23-05-1990 |
| | | | ES | 2037984 T3 | 01-07-1993 |
| | | | FI | 95155 B | 15-09-1995 |
| | | | JP | 2167844 A | 28-06-1990 |
| | | | JP | 2925597 B2 | 28-07-1999 |
| | | | KR | 139636 B1 | 01-06-1998 |
| | | | NO | 894221 A | 30-04-1990 |
| | | | NZ | 231159 A | 26-04-1991 |
| | | | PT | 92104 A ,B | 30-04-1990 |
| | | | TR | 25257 A | 02-12-1992 |
| | | | US | 5047452 A | 10-09-1991 |
| | | | US | 5178657 A | 12-01-1993 |
| | | | ZA | 8907960 A | 25-07-1990 |
| NL 8003965 | A | 01-02-1982 | AUCUN | | |
| DE 4325267 | A | 28-07-1994 | DE | 4222444 A1 | 13-01-1994 |
| | | | DE | 4325267 A1 | 28-07-1994 |
| | | | AU | 686128 B2 | 05-02-1998 |
| | | | AU | 5831194 A | 15-08-1994 |
| | | | BR | 9406219 A | 09-01-1996 |
| | | | CA | 2154562 A1 | 04-08-1994 |
| | | | WO | 9417004 A1 | 04-08-1994 |
| | | | EP | 0680459 A1 | 08-11-1995 |
| | | | JP | 8505664 T | 18-06-1996 |
| | | | KR | 218544 B1 | 01-09-1999 |
| | | | NO | 952751 A | 11-07-1995 |
| | | | PL | 309942 A1 | 13-11-1995 |
| | | | US | 5690715 A | 25-11-1997 |
| SU 541826 | A | 05-01-1977 | SU | 541826 A1 | 05-01-1977 |
| EP 0539290 | A | 28-04-1993 | FR | 2682973 A1 | 30-04-1993 |
| | | | EP | 0539290 A1 | 28-04-1993 |
| EP 0633295 | A | 11-01-1995 | JP | 6220249 A | 09-08-1994 |
| | | | DE | 69429557 D1 | 07-02-2002 |
| | | | DE | 69429557 T2 | 19-09-2002 |
| | | | EP | 0633295 A1 | 11-01-1995 |
| | | | WO | 9417140 A1 | 04-08-1994 |
| | | | JP | 7082415 A | 28-03-1995 |
| EP 0148050 | A | 10-07-1985 | FR | 2555591 A1 | 31-05-1985 |
| | | | AT | 66944 T | 15-09-1991 |
| | | | AU | 573643 B2 | 16-06-1988 |
| | | | AU | 3539984 A | 06-06-1985 |
| | | | BR | 8406025 A | 27-08-1985 |
| | | | CA | 1239726 A1 | 26-07-1988 |
| | | | DE | 3485020 D1 | 10-10-1991 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 03/02139

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|---------------------|---|---------------------|
| EP 0148050 | A | DK 548684 A | 30-05-1985 |
| | | EG 16693 A | 30-12-1991 |
| | | EP 0148050 A2 | 10-07-1985 |
| | | ES 8606889 A1 | 16-10-1986 |
| | | FI 844649 A ,B, | 30-05-1985 |
| | | GR 81065 A1 | 26-03-1985 |
| | | IN 164738 A1 | 20-05-1989 |
| | | JP 60139715 A | 24-07-1985 |
| | | MX 169514 B | 08-07-1993 |
| | | NO 844742 A ,B, | 30-05-1985 |
| | | NZ 210221 A | 30-03-1988 |
| | | PT 79558 A ,B | 01-12-1984 |
| | | TR 22662 A | 10-02-1988 |
| | | US 4710406 A | 01-12-1987 |
| | | US 4663419 A | 05-05-1987 |
| | | ZA 8408951 A | 31-07-1985 |

15 JAN 2005

特許協力条約

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
(PCT36条及びPCT規則70)

RECEIVED

18 MAR 2004

WIPO PCT

| | | |
|---|---|---------------------------|
| 出願人又は代理人 の番類記号 W1115-00 | 今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/IPEA/416）を参照すること。 | |
| 国際出願番号 PCT/JP03/08793 | 国際出願日 (日.月.年) 10.07.2003 | 優先日 (日.月.年) 12.07.2002 |
| 国際特許分類 (IPC) Int Cl' C08B3/00, C08L1/00, A23L2/62, 1/0534 | | |
| 出願人（氏名又は名称） 旭化成株式会社 | | |

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条（PCT36条）の規定に従い送付する。

2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。

この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び／又はこの国際予備審査機関に対して訂正を含む明細書、請求の範囲及び／又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で _____ ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

I 国際予備審査報告の基礎

II 優先権

III 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成

IV 発明の単一性の欠如

V PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明

VI ある種の引用文献

VII 国際出願の不備

VIII 国際出願に対する意見

EPO - DG 1
03.05.2004

37

| | | |
|---|------------------------------|---------|
| 国際予備審査の請求書を受理した日 11.08.2003 | 国際予備審査報告を作成した日 02.03.2004 | |
| 名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 特許庁審査官（権限のある職員） 田名部 拓也 | 4P 9738 |
| | 電話番号 03-3581-1101 内線 3492 | |

国際予備審査報告

国際出願番号 PCT/JP03/08793

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。PCT規則70.16, 70.17)

 出願時の国際出願書類

| | | |
|---|--------|----------------------|
| <input type="checkbox"/> 明細書 第 _____ | ページ、 | 出願時に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書 第 _____ | ページ、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書 第 _____ | ページ、 | 付の書簡と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 請求の範囲 第 _____ | 項、 | 出願時に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 請求の範囲 第 _____ | 項、 | PCT19条の規定に基づき補正されたもの |
| <input type="checkbox"/> 請求の範囲 第 _____ | 項、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 請求の範囲 第 _____ | 項、 | 付の書簡と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 図面 第 _____ | ページ/図、 | 出願時に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 図面 第 _____ | ページ/図、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 図面 第 _____ | ページ/図、 | 付の書簡と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書の配列表の部分 第 _____ | ページ、 | 出願時に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書の配列表の部分 第 _____ | ページ、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書の配列表の部分 第 _____ | ページ、 | 付の書簡と共に提出されたもの |

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- 國際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
- PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
- 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- この国際出願に含まれる書面による配列表
- この国際出願と共に提出された磁気ディスクによる配列表
- 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
- 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された磁気ディスクによる配列表
- 出願後に提出した書面による配列表が出願における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
- 書面による配列表に記載した配列と磁気ディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 指定により、下記の書類が削除された。

- 明細書 第 _____ ページ
- 請求の範囲 第 _____ 項
- 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c)) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)

請求の範囲 1-17

有

請求の範囲

無

進歩性 (I S)

請求の範囲 1-17

有

請求の範囲

無

産業上の利用可能性 (I A)

請求の範囲 1-17

有

請求の範囲

無

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

請求の範囲 1-17 に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献 1-5 に対して新規性及び進歩性を有する。文献には 0.5 質量% 水分散液とした時の損失正接が 1 未満であるセルロースが記載されておらず、しかもその点は、当業者といえども容易に想到し得ないものである。

なお、セルロースの性質又は特性を、セルロース分散液の損失正接の値で特定することは、国際調査報告で引用されなかった文献 6-8 に記載されている。

文献 1 : JP 11-302448 A (旭化成工業株式会社) 1999. 11. 02
 文献 2 : JP 11-209401 A (株式会社バイオポリマー・リサーチ) 1999

9. 08. 03

文献 3 : EP 1036799 A1 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 20
 00. 09. 20

文献 4 : JP 9-124702 A (日清紡績株式会社) 1997. 05. 13

文献 5 : WO 97/12917 A1 (RHONE-POULENC CHIMIE) 1997. 04. 10

文献 6 : WO 96/24720 A1 (GENERALE SUCRIERE) 1996. 08. 15

文献 7 : D. TATSUMI et al., Effect of Fiber Concentration and Axial Ratio on the Rheological Properties of Cellulose Fiber Suspensions, Journal of Society of Rheology, Japan, 2002, Vol. 30, No. 1, pages 27-32

文献 8 : 西成ら, 食品ゲル化剤の新しい研究・利用動向, 月刊フードケミカル, 1998-4, 75-82 頁

10 JAN 2005

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT/JP2003/008793



PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

| | | |
|---|--|---|
| Applicant's or agent's file reference W1115-00 | FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416) | |
| International application No. PCT/JP2003/008793 | International filing date (day/month/year) 10 July 2003 (10.07.2003) | Priority date (day/month/year) 12 July 2002 (12.07.2002) |
| International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08B 3/00, C08L 1/00, A23L 2/62, 1/0534 | | |
| Applicant ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA | | |

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

TEAM 14

11.04.2005

- I Basis of the report
- II Priority
- III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV Lack of unity of invention
- V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI Certain documents cited
- VII Certain defects in the international application
- VIII Certain observations on the international application

| | |
|---|---|
| Date of submission of the demand 11 August 2003 (11.08.2003) | Date of completion of this report 02 March 2004 (02.03.2004) |
| Name and mailing address of the IPEA/JP | Authorized officer |
| Facsimile No. | Telephone No. |

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP2003/008793

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:^{*}

- the international application as originally filed
- the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- the claims:
pages _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19)
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- the drawings:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
 the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
 the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- contained in the international application in written form.
 filed together with the international application in computer readable form.
 furnished subsequently to this Authority in written form.
 furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
 The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
 The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. The amendments have resulted in the cancellation of:

- the description, pages _____
 the claims, Nos. _____
 the drawings, sheets/fig _____

5. This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

| |
|--|
| International application No. PCT/JP 03/08793 |
|--|

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

| | | | |
|-------------------------------|--------|------|-----|
| Novelty (N) | Claims | 1-17 | YES |
| | Claims | | NO |
| Inventive step (IS) | Claims | 1-17 | YES |
| | Claims | | NO |
| Industrial applicability (IA) | Claims | 1-17 | YES |
| | Claims | | NO |

2. Citations and explanations

The inventions that are set forth in claims 1-17 are novel and involve an inventive step in relation to documents 1-5 cited in the international search report. The documents do not disclose a cellulose that exhibits a loss factor of less than 1 when in an aqueous dispersion that comprises 0.5% by weight of the cellulose, and even a person skilled in the art could not easily have conceived of this feature.

In addition, the feature of specifying the properties or characteristics of a cellulose in terms of the loss factor value of the cellulose in a dispersion that comprises the cellulose is disclosed in documents 6-8, which are not cited in the international search report.

Document 1: JP 11-302448 A (Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha), 02 November 1999

Document 2: JP 11-209401 A (Bio-polymer Research Co., Ltd.), 03 August 1999

Document 3: EP 1036799 A1 (Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha), 20 September 2000

Document 4: JP 9-124702 A (Nisshinbo Ind., Inc.), 13 May 1997

Document 5: WO 97/12917 A1 (Rhone Poulenc Chimie), 10 April 1997

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/JP 03/08793

Document 6: WO 96/24720 A1 (General Sucriere) 15 August
1996

Document 7: D. TATSUMI et al., "Effect of Fiber
Concentration and Axial Rotation on the
Rheological Properties of Cellulose Fiber
Suspensions," Journal of the Society of
Rheology, Japan, 2002, Vol. 30, No. 1, pages
27-32

Document 8: NISHINARI et al., "Shokuhin Gel-ka Zai no
Atarashii Kenkyuu/Riyou Doukou," Gekkan Food
Chemical, 1998-4, pages 75-82

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/03/02139

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C04B30/02 C04B26/14 C03C25/34 C08L63/02 C08G59/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C04B F16L E04B C03C C08L C08G G21F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | EP 0 369 848 A (SAINT GOBAIN ISOVER) 23 May 1990 (1990-05-23) cited in the application the whole document ---- | 1-12 |
| X | NL 8 003 965 A (ROCKWOOL LAPINUS BV) 1 February 1982 (1982-02-01) example 4 claims ---- | 1,2,12 |
| X | DE 43 25 267 A (SCHIWEK HELMUT) 28 July 1994 (1994-07-28) claims 1,3,6 ---- | 1,2,12 |

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 January 2004

Date of mailing of the international search report

22/01/2004

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pollio, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/03/02139

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | DATABASE WPI Section Ch, Week 197734 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A93, AN 1977-60711Y XP002232696 & SU 541 826 A (UKR PULP PAPER RES), 3 February 1977 (1977-02-03) abstract --- | 1,2,12 |
| X | EP 0 539 290 A (SAINT GOBAIN ISOVER) 28 April 1993 (1993-04-28) claims 1,5 --- | 1,2 |
| X | EP 0 633 295 A (OTSUKA KAGAKU KK) 11 January 1995 (1995-01-11) claim 1 --- | 1,2 |
| A | EP 0 148 050 A (SAINT GOBAIN ISOVER) 10 July 1985 (1985-07-10) cited in the application the whole document ----- | 1-12 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 93/02139

| Patent document cited in search report | | Publication date | | Patent family member(s) | Publication date |
|--|---|------------------|--|---|--|
| EP 0369848 | A | 23-05-1990 | | FR 2638448 A1 AT 84289 T AU 626594 B2 AU 4382689 A BR 8905484 A CA 2001599 A1 DE 68904294 D1 DE 68904294 T2 DK 529689 A EP 0369848 A1 ES 2037984 T3 FI 95155 B JP 2167844 A JP 2925597 B2 KR 139636 B1 NO 894221 A NZ 231159 A PT 92104 A ,B TR 25257 A US 5047452 A US 5178657 A ZA 8907960 A | 04-05-1990 15-01-1993 06-08-1992 03-05-1990 29-05-1990 27-04-1990 18-02-1993 09-06-1993 28-04-1990 23-05-1990 01-07-1993 15-09-1995 28-06-1990 28-07-1999 01-06-1998 30-04-1990 26-04-1991 30-04-1990 02-12-1992 10-09-1991 12-01-1993 25-07-1990 |
| NL 8003965 | A | 01-02-1982 | | NONE | |
| DE 4325267 | A | 28-07-1994 | | DE 4222444 A1 DE 4325267 A1 AU 686128 B2 AU 5831194 A BR 9406219 A CA 2154562 A1 WO 9417004 A1 EP 0680459 A1 JP 8505664 T KR 218544 B1 NO 952751 A PL 309942 A1 US 5690715 A | 13-01-1994 28-07-1994 05-02-1998 15-08-1994 09-01-1996 04-08-1994 04-08-1994 08-11-1995 18-06-1996 01-09-1999 11-07-1995 13-11-1995 25-11-1997 |
| SU 541826 | A | 05-01-1977 | | SU 541826 A1 | 05-01-1977 |
| EP 0539290 | A | 28-04-1993 | | FR 2682973 A1 EP 0539290 A1 | 30-04-1993 28-04-1993 |
| EP 0633295 | A | 11-01-1995 | | JP 6220249 A DE 69429557 D1 DE 69429557 T2 EP 0633295 A1 WO 9417140 A1 JP 7082415 A | 09-08-1994 07-02-2002 19-09-2002 11-01-1995 04-08-1994 28-03-1995 |
| EP 0148050 | A | 10-07-1985 | | FR 2555591 A1 AT 66944 T AU 573643 B2 AU 3539984 A BR 8406025 A CA 1239726 A1 DE 3485020 D1 | 31-05-1985 15-09-1991 16-06-1988 06-06-1985 27-08-1985 26-07-1988 10-10-1991 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/03/02139

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|------------------|
| EP 0148050 | A | DK 548684 A | 30-05-1985 |
| | | EG 16693 A | 30-12-1991 |
| | | EP 0148050 A2 | 10-07-1985 |
| | | ES 8606889 A1 | 16-10-1986 |
| | | FI 844649 A ,B, | 30-05-1985 |
| | | GR 81065 A1 | 26-03-1985 |
| | | IN 164738 A1 | 20-05-1989 |
| | | JP 60139715 A | 24-07-1985 |
| | | MX 169514 B | 08-07-1993 |
| | | NO 844742 A ,B, | 30-05-1985 |
| | | NZ 210221 A | 30-03-1988 |
| | | PT 79558 A ,B | 01-12-1984 |
| | | TR 22662 A | 10-02-1988 |
| | | US 4710406 A | 01-12-1987 |
| | | US 4663419 A | 05-05-1987 |
| | | ZA 8408951 A | 31-07-1985 |

TRAITEMENT DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS

Expéditeur : le BUREAU INTERNATIONAL

PCT

AVIS INFORMANT LE DÉPOSANT DE LA COMMUNICATION DE LA DEMANDE INTERNATIONALE AUX OFFICES DÉSIGNÉS

(règle 47.1.c), première phrase, du PCT)

Destinataire :

SAINT-GOBAIN RECHERCHE
39, quai Lucien Lefranc
F-93300 Aubervilliers
FRANCE

16 JAN 2005

| |
|--|
| Date d'expédition (<i>jour/mois/année</i>) 22 janvier 2004 (22.01.2004) |
|--|

| |
|---|
| Référence du dossier du déposant ou du mandataire VS3002043PCT |
|---|

AVIS IMPORTANT

| | | |
|--|--|---|
| Demande internationale n° PCT/FR2003/002139 | Date du dépôt international (<i>jour/mois/année</i>) 09 juillet 2003 (09.07.2003) | Date de priorité (<i>jour/mois/année</i>) 12 juillet 2002 (12.07.2002) |
|--|--|---|

| |
|-------------------------------------|
| Déposant SAINT-GOBAIN ISOVER etc |
|-------------------------------------|

1. Il est notifié par la présente qu'à la date indiquée ci-dessus comme date d'expédition de cet avis, le Bureau international a communiqué, comme le prévoit l'article 20, la demande internationale aux offices désignés suivants :

AU, AZ, BY, CH, CN, CO, DE, DZ, EP, HU, JP, KG, KP, KR, MD, MK, MZ, RU, TM, US

Conformément à la règle 47.1.c), troisième phrase, ces offices acceptent le présent avis comme preuve déterminante du fait que la communication de la demande internationale a bien eu lieu à la date d'expédition indiquée plus haut, et le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale à l'office ou aux offices désignés.

2. Les offices désignés suivants ont renoncé à l'exigence selon laquelle cette communication doit être effectuée à cette date:

AE, AG, AL, AM, AP, AT, BA, BB, BG, BR, BZ, CA, CR, CU, CZ, DK, DM, EA, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, ID, IL, IN, IS, KE, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MG, MN, MW, MX, NI, NO, NZ, OA, OM, PG, PH, PL, PT, RO, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

La communication sera effectuée seulement sur demande de ces offices. De plus, le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale aux offices en question (règle 49.1a-*bis*).

3. Le présent avis est accompagné d'une copie de la demande internationale publiée par le Bureau international le
Nu 22 janvier 2004 (22.01.2004) sous le numéro WO 2004/007395

4. **DELAIS pour la présentation d'une demande d'examen préliminaire international et pour l'ouverture de la phase nationale**

Le délai applicable pour l'ouverture de la phase nationale sera, sous réserve de ce qui est dit au paragraphe suivant, de 30 MOIS à compter de la date de priorité, non seulement en ce qui concerne tout office élu lorsqu'une demande d'examen préliminaire international aura été présentée avant l'expiration du délai de 19 mois à compter de la date de priorité (voir l'article 39.1), mais également en ce qui concerne tout office désigné, en l'absence de présentation d'une telle demande d'examen, lorsque l'article 22.1) tel que modifié avec effet au 1^{er} avril 2002 sera applicable audit office désigné. Pour plus de renseignements, voir la *Gazette du PCT* no 44/2001 du 1^{er} novembre 2001, pages 19927, 19933 et 19935, ainsi que le bulletin *PCT Newsletter*, numéros d'octobre et de novembre 2001 et de février 2002.

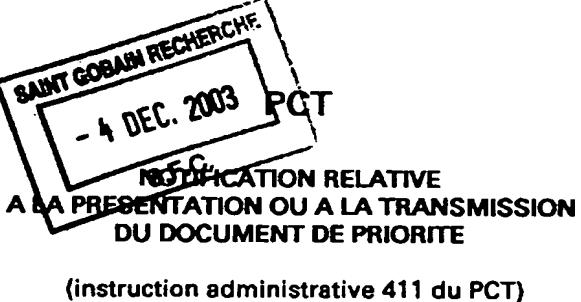
En pratique, des délais autres que celui de 30 mois vont continuer de s'appliquer, pour des durées variables, en ce qui concerne certains offices désignés et élus. Pour des mises à jour régulières quant aux délais applicables (20, 21, 30 ou 31 mois ou autre délai), office par office, on se reporterà à la *Gazette du PCT*, au bulletin *PCT Newsletter* ainsi qu'aux chapitres nationaux pertinents dans le volume II du *Guide du déposant du PCT*, accessibles sur le site Internet de l'OMPI, par l'intermédiaire de liens à partir de diverses pages du site, y compris celles de la *Gazette*, de la *Newsletter* et du *Guide*, à l'adresse suivante : <http://www.wipo.int/pct/fr/index.html>.

Quant à la présentation d'une demande d'examen préliminaire international, voir le *Guide du déposant du PCT*, volume II/A, chapitre IX. Seul un déposant qui est ressortissant d'un État contractant du PCT lié par le chapitre II ou qui y a son domicile peut présenter une demande d'examen préliminaire international (actuellement, tous les États contractants du PCT sont liés par le chapitre II).

Le déposant est seul responsable du respect de tous les délais visés ci-dessus.

| | |
|--|--|
| Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse | Fonctionnaire autorisé Gijsbertus Beijer - Carlos Roy |
| n° de télécopieur(41-22) 740.14.35 | n° de téléphone(41-22) 338.91.11 |

TRADE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS



Expéditeur : le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

SAINT-GOBAIN RECHERCHE
39, quai Lucien Lefranc
F-93300 Aubervilliers
FRANCE

10 JAN 2005

| | |
|--|---|
| Date d'expédition (jour/mois/année) 20 novembre 2003 (20.11.03) | |
| Référence du dossier du déposant ou du mandataire VS3002043PCT | NOTIFICATION IMPORTANTE |
| Demande internationale no PCT/FR03/02139 | Date du dépôt international (jour/mois/année) 09 juillet 2003 (09.07.03) |
| Date de publication internationale (jour/mois/année) Pas encore publiée | Date de priorité (jour/mois/année) 12 juillet 2002 (12.07.02) |
| Déposant SAINT-GOBAIN ISOVER etc | |

- La date de réception (sauf lorsque les lettres "NR" figurent dans la colonne de droite) par le Bureau international du ou des documents de priorité correspondant à la ou aux demandes énumérées ci-après est notifiée au déposant. Sauf indication contraire consistant en un astérisque figurant à côté d'une date de réception, ou les lettres "NR", dans la colonne de droite, le document de priorité en question a été présenté ou transmis au Bureau international d'une manière conforme à la règle 17.1.a) ou b).
- Ce formulaire met à jour et remplace toute notification relative à la présentation ou à la transmission du document de priorité qui a été envoyée précédemment.
- Un astérisque(*) figurant à côté d'une date de réception dans la colonne de droite signale un document de priorité présenté ou transmis au Bureau international mais de manière non conforme à la règle 17.1.a) ou b). Dans ce cas, l'attention du déposant est appelée sur la règle 17.1.c) qui stipule qu'aucun office désigné ne peut décider de ne pas tenir compte de la revendication de priorité avant d'avoir donné au déposant la possibilité de remettre le document de priorité dans un délai raisonnable en l'espèce.
- Les lettres "NR" figurant dans la colonne de droite signalent un document de priorité que le Bureau international n'a pas reçu ou que le déposant n'a pas demandé à l'office récepteur de préparer et de transmettre au Bureau international, conformément à la règle 17.1.a) ou b), respectivement. Dans ce cas, l'attention du déposant est appelée sur la règle 17.1.c) qui stipule qu'aucun office désigné ne peut décider de ne pas tenir compte de la revendication de priorité avant d'avoir donné au déposant la possibilité de remettre le document de priorité dans un délai raisonnable en l'espèce.

| Date de priorité | Demande de priorité n. | Pays, office régional ou office récepteur selon le PCT | Date de réception du document de priorité |
|-------------------------|------------------------|--|---|
| 12 juil 2002 (12.07.02) | 02/08873 | FR | 06 octo 2003 (06.10.03) |

| | |
|--|---|
| Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse no de télécopieur: (41-22) 338.71.40 | Fonctionnaire autorisé: Aïcha NIBUT no de téléphone: (41-22) 338 9026 |
|--|---|

10/519685
DTIZ Rec'd PCT/PTO 10 JAN 2005

**THE FOLLOWING IS THE ENGLISH TRANSLATION OF THE
ARTICLE 34 AMENDED SHEETS (Pages 18-21)**

CLAIMS

1. A thermal and/or acoustic insulation product based on mineral fibers, for use above 150°C, especially between 200 and 500°C, or even up to 700°C and higher in the case of rock fibers, **characterized in that** it comprises at least 1%, or at least 2% and even more than 4% by weight of a cured organic resin **and in that** it releases less than 50 mg/kg (of product), especially less than 20 mg/kg and even less than 15 mg/kg of formaldehyde and less than 50 mg/kg (of product), especially less than 20 mg/kg and even less than 10 mg/kg of methyl isocyanate (MIC) when it is heated to 350°C for at least 15 minutes.
- 15 2. A thermal and/or acoustic insulation product based on mineral fibers, that can be used above 150°C, especially between 200 and 500°C, or even up to 700°C and higher in the case of rock fibers, for example as claimed in the preceding claim, **characterized in that** it comprises at least 1%, or at least 2% and even more than 4% by weight of binder obtained from a sizing composition, the resin or resin mixture of which consists substantially of at least one epoxy-type resin whose EEW value is between 150 and 2000, preferably at least 160 and/or at most 700, or even at least 170 and/or at most 300.
- 30 3. The thermal and/or acoustic insulation product as claimed in either of the preceding claims, **characterized in that** it furthermore comprises a web of mineral fibers, especially glass fibers, the grammage of which is, for example, between 10 and 300 g/m², placed on at least one of the outer surfaces of said insulating product, **and in that** said web comprises at least 1%, or at least 2% and even more than 4% by weight of binder obtained from a sizing composition, the resin or resin mixture of which consists

substantially of at least one epoxy-type resin whose EEW value is between 150 and 2000, preferably at least 160 and/or at most 700, or even at least 170 and/or at most 300.

5

4. A sizing composition for the manufacture of a thermal and/or acoustic insulation product based on mineral fibers, for use above 150°C, especially between 200 and 500°C, or even up to 700°C and higher in the case of rock fibers, the resin or resin mixture of which consists substantially of at least one water-dispersible epoxy resin whose EEW value is between 150 and 2000, preferably at least 160 and/or at most 700, or even at least 170 and/or at most 300 and also comprising a nonvolatile amine hardener and additives, especially between 0.1 and 2% of silane and especially between 0 and 15% of a mineral oil (in parts calculated per 100 parts of dry resin).

20 5. A process for manufacturing a thermal and/or acoustic insulation product based on mineral fibers, that can be used above 150°C, especially between 200 and 500°C, or even up to 700°C and higher in the case of rock fibers, which comprises the following steps:

25 a) preparation of a sizing composition consisting substantially of water, a resin or resin mixture consisting substantially of at least one water-dispersible epoxy resin whose EEW value is between 150 and 2000, preferably at least 160 and/or at most 700, or even at least 170 and/or at most 300, at least one amine hardener and additives (in parts calculated per 100 parts of dry resin), especially between 0.1 and 2% of silane and especially between 0 and 15% of a mineral oil;

35 b) fiberizing, especially by the internal centrifugal process or external centrifugal process, of a molten mineral composition and spraying of the sizing composition compared in step a) onto the fibers; and

c) curing of the sizing composition in an oven, especially at around 250°C, in order to form a compressible fiber blanket.

5 6. The process as claimed in claim 5, **characterized in that** the resin of the sizing composition of step a) comprises a water-dispersible epoxy resin of the glycidyl ether type and an amine hardener whose flashpoint is above 150°C.

10

7. The process as claimed in claim 5 or claim 6, **characterized in that** at least one epoxy resin is a glycidyl ether having a curing index n of less than 1 and preferably less than 0.2.

15

8. The process as claimed in one of claims 5 to 7, **characterized in that** at least one resin of the sizing composition of step a) is based on a water-dispersible epoxy resin of the novolac type.

20

9. The process as claimed in one of claims 5 to 8, **characterized in that** the NH number of at least one amine hardener is between 20 and 300.

25

10. The process as claimed in claim 9, **characterized in that** at least one amine hardener is chosen from the following components or mixtures of components: aliphatic amines, cycloaliphatic amines, aromatic amines, imidazoles, polyfunctional hydrazides and dicyandiamide (DCN).

30

11. The application of the process as claimed in one of claims 5 to 10 to the formation of insulating products whose density is between 4 and 200 kg/m³.

35

12. The use of the product as claimed in one of claims 1 to 4 and/or manufactured by the process as claimed in one of claims 5 to 10 for insulating walls heated to

temperatures of above 150°C, especially between 200 and
500°C, or even up to 700°C and higher in the case of
rock fibers, especially walls of ovens, pipes,
fire-resistant components, transportation equipment and
5 equipment intended for applications in the nuclear
industry.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.